

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 183**

51 Int. Cl.:

B29C 55/00	(2006.01)
B29C 55/14	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
C08L 67/04	(2006.01)
B29K 23/00	(2006.01)
B29K 67/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2015 PCT/US2015/035542**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15191994**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2015 E 15807487 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3154786**

54 Título: **Película que comprende ácido poliláctico y procedimiento de producción de la misma**

30 Prioridad:

13.06.2014 US 201414304392

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.05.2020

73 Titular/es:

**FINA TECHNOLOGY, INC. (100.0%)
P.O. Box 674412
Houston, TX 77267-4412, US**

72 Inventor/es:

**LI, FENGKUI y
ASHBAUGH, JOHN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 758 183 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Película que comprende ácido poliláctico y procedimiento de producción de la misma

AntecedentesCampo técnico

5 La presentedivulgación se refiere a composiciones poliméricas que incluyen un polímero biodegradable.

Antecedentes

10 Los artículos contruidos con ciertos materiales poliméricos sintéticos tienen una utilidad generalizada, pero pueden permanecer en forma semipermanente en un ambiente natural. Ciertos polímeros biodegradables se pueden usar junto con estos materiales poliméricos sintéticos para formar artículos que se pueden degradar más rápidamente que los artículos fabricados únicamente con materiales poliméricos sintéticos. El documento US 2009/326130 A1 desvelauna película que comprende una mezcla de ácido poliláctico (PLA) y en la que el polipropileno (PP) está presente en la mezcla de PP/PLA en una cantidad de 51 a 99% en peso. El documento WO 2009/027377 A1 desvelamezclas de polietileno y ácido poli(hidroxicarboxílico). Además, el documento US 2010/009208 desvelauna película orientada en forma biaxial que comprende una primera capa que comprende un polímero de ácido poliláctico y una resina de poliolefina.

Sumario

20 Una realización de la presente divulgación se refiere a una película orientada en forma biaxial. La película orientada en forma biaxial incluye una mezcla de ácido poliláctico y poliolefina (PLA/PO), en la que PO es polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o una de sus combinaciones y una relación de PLA aPO en la mezcla está entre 4:1 a 199:1. La película tiene una turbidez de 80% o mayor medido por ASTM-D-1003 y un brillo a 45° menor de 50%, medido por ASTM-D-2457.

25 Otra realización de la presente divulgación se refiere a un procedimiento para producir una película orientada en forma biaxial. El procedimiento incluye mezclar ácido poliláctico y una poliolefina para formar una mezcla polimérica (mezcla de PLA/PO) que tiene una relación de PLA a PO en la mezcla entre 4:1 y 199:1, en la que elPO es polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o una de sus combinaciones. El procedimiento además incluye formar la mezcla de PLA/PO en una película y orientar en forma biaxial la película para formar una película que tiene una turbidez de 80% o mayor medido por ASTM-D1003 y un brillo a 45° menor de 50%, medido por ASTM-D-2457.

30 Aún otra realización de la presente divulgación se refiere a un artículo. El artículo incluye una mezcla de ácido poliláctico y poliolefina (PLA/PO) que tiene una relación de PLA y PO en la mezcla de entre 4:1 y 199:1, en la que el objeto (es decir, el artículo) es opaco.

Breve descripción de los dibujos

35 Para una comprensión más completa de la presente divulgación y susventajas, se hace referencia a continuación a la siguiente descripción breve, tomada en relación con los dibujos adjuntos y la descripción detallada, en los que los números de referencia iguales representan partes iguales.

La FIG. 1A es un gráfico de la temperatura del horno frente a laturbidez como se describe en el Ejemplo.

La FIG. 1B es un gráfico de la temperatura del horno frente al brillo como se describe en el Ejemplo.

Descripción detallada

40 Se proporciona a continuación una descripción detallada. La descripción incluye realizaciones, versiones y ejemplos específicos, pero la divulgación no se limita a estas realizaciones, versiones o ejemplos, que se incluyen para permitir que una persona experta en la técnica realice y use la divulgación cuando esa información se combina con la información y tecnología disponible.

45 Se muestran a continuación varios términos tal como se usan en la presente memoria. En la medida en que un término usado en una reivindicación no se defina a continuación, se le debe dar la definición más amplia que las personas expertas en la técnica pertinente le hayan dado a ese término tal como se refleja en las publicaciones impresas y patentes emitidas al momento de la presentación. Además, a menos que se especifique lo contrario, todos los compuestos descritos en la presente memoria pueden estar sustituidos o no sustituidos y la lista de compuestos incluye susderivados.

50 En la presente memoria se desvelancomposiciones poliméricas y artículos obtenidos a partir de las mismas. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas incluyen ácido poliláctico (PLA).

El ácido poliláctico adecuado para usar en la presente divulgación puede ser del tipo conocido en la técnica. Por ejemplo, el ácido poliláctico puede incluir poli-L-lactida (PLLA), poli-D-lactida (PDLA), poli-LD-lactida (PDLLA) o sus combinaciones. El ácido poliláctico modificado también es adecuado para usar en la presente divulgación. El ácido poliláctico modificado se refiere a ácido poliláctico estéreo-complejo y a ácido poliláctico modificado en superficie, como se describe por Rahul M. Rasal et al., Poly(lactic acid) modifications, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE 35 (2010) 338-356. El ácido poliláctico modificado en superficie incluye, pero sin limitación, ácido poliláctico recubierto, ácido poliláctico con biomacromoléculas atrapadas, ácido poliláctico mezclado con aditivos migratorios, ácido poliláctico químicamente conjugado y ácido poliláctico que se ha fotoinjertado. El ácido poliláctico se puede preparar usando cualquier procedimiento adecuado conocido por un experto en la técnica. Por ejemplo, el ácido poliláctico se puede preparar por deshidratación, condensación de ácido láctico, tal como se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.310.865. Alternativamente, el ácido poliláctico se puede preparar mediante la síntesis de una lactida cíclica (también denominada dímero cíclico) a partir del ácido láctico seguido de una polimerización por apertura de anillo de la lactida cíclica. Un ejemplo de dicho procedimiento se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 2.758.987.

Los catalizadores se pueden usar en la producción de ácido poliláctico. Los catalizadores pueden ser de cualquier tipo adecuado para el procedimiento. Los ejemplos de tales catalizadores incluyen, sin limitación, compuestos de estaño tal como octilato de estaño, compuestos de titanio tal como titanato de tetraisopropilo, compuestos de circonio tal como isopropóxido de circonio y compuestos de antimonio tal como trióxido de antimonio.

En una realización, un ácido poliláctico adecuado para usar en la presente divulgación puede tener una densidad de 1,238 g/cm³ a 1,265 g/cm³, alternativamente de 1,24 g/cm³ a 1,26 g/cm³, y alternativamente de 1,245 g/cm³ a 1,255 g/cm³ según lo determinado de acuerdo con ASTM D792; un índice de fluidez de 5 g/10 min a 35 g/10 min o alternativamente de 15 g/10 min a 30 g/10 min, según lo determinado de acuerdo con ASTM D1238 a una temperatura de 210°C y una carga de 2,16 kg; una temperatura de fusión cristalina de 150°C a 180°C o alternativamente de 155°C a 170°C; una temperatura de transición vítrea de 45°C a 85°C, alternativamente de 50°C a 80°C, o alternativamente de 55°C a 60°C según lo determinado de acuerdo con ASTM D3417; un límite elástico en tracción de 27579 kPa a 172369 kPa, alternativamente de 34473,8 kPa a 137895 kPa, o alternativamente de 55158 kPa a 68947 kPa según lo determinado de acuerdo con ASTM D638; un alargamiento en tracción de 1,5% a 10%, alternativamente de 2% a 8%, o alternativamente de 3% a 4% según lo determinado de acuerdo con ASTM D638; un impacto Izod con muesca menor que 106,4 J/m, o entre, 5,3 J/m y 42,7 J/m o de 10,6 J/m a 37,3 J/m, según lo determinado de acuerdo con ASTM D256. Los ejemplos del ácido poliláctico adecuado para usar en la presente descripción incluyen sin limitación PLA3251, PLA4202, y PLA6202, que están comercialmente disponibles a partir de Nature Works LLC.

La composición polimérica de algunas realizaciones de la presente divulgación incluye una poliolefina como agente de cavitación. Estas mezclas poliméricas se denominan de aquí en adelante en la presente memoria mezclas de PLA/PO. Un agente de cavitación se refiere a un compuesto capaz de generar huecos en la estructura de la película durante el procedimiento de fabricación de la película. Los ejemplos no limitantes de poliolefinas adecuadas como agentes de cavitación en la presente divulgación incluyen homopolímeros y copolímeros de polipropileno y polietileno o mezclas de polipropileno y polietileno. El polipropileno puede estar catalizado por Ziegler-Natta o metaloceno. El polipropileno puede ser un homopolímero, un copolímero aleatorio de polipropileno o un copolímero heterofásico. En ciertas realizaciones en las que el polipropileno es un copolímero, el comonomero puede ser etileno. El polietileno puede ser un polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) o polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).

Cuando el agente de cavitación es HDPE, el polietileno puede tener un MI2 menor que 100 dg/min, o 0,1 a 5,0 dg/min, de 0,2 a 2,0 dg/min o de 0,4 a 0,7 dg/min o aproximadamente 0,55 dg/min medido por ASTM D-1238 a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg. La densidad del HDPE para estas realizaciones puede ser de 0,940 a 0,970 g/cc, 0,945 a 0,962 g/cm³ o aproximadamente 0,946 g/cm³ medido por ASTM D792. El peso molecular del pico (Mp) del HDPE puede ser mayor que 10.000 g/mol, 40.000 g/mol, o mayor que 50.000 g/mol medido por GPC (es decir, cromatografía de permeación en gel). El peso molecular promedio en peso (Mw) del HDPE puede estar entre 20.000 y 200.000 o entre 100.000 y 200.000 o entre 130.000 y 170.000, medido por GPC. En ciertas realizaciones, la polidispersidad (Mw/Mn) del HDPE puede estar entre 2 y 15. Los ejemplos de tal HDPE adecuado para usar en la presente divulgación son HDPE 7194 fabricados por Total Petrochemicals.

En algunas realizaciones, la mezcla de PLA/PO puede incluir entre 50 y 99,5% de PLA y 0,5% a 50% de PO; o entre 80% y 99,5% de PLA y 0,5% a 20% de PO; o entre 90 y 95% de PLA y 10% a 5% de PO. Todas las relaciones de composición se expresan en valores en peso de los componentes. En ciertas realizaciones, la relación de PLA a PO en la mezcla de PLA/PO está entre 1:1 y 199:1 o entre 4:1 y 199:1, o entre 9:1 y 19:1.

En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la mezcla de PLA/PO puede contener entre 0,2% y 30%, 0,5% a 20%, y 1%-5% de agentes compatibilizadores, en peso como un porcentaje de la mezcla de PLA/PO. En ciertas realizaciones, el agente compatibilizador es poliolefinas modificadas con anhídrido maleico, estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), una poliolefina modificada con epoxi, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el único agente compatibilizador en la mezcla de PLA/PO es una poliolefina modificada con anhídrido maleico, poliolefina modificada con epoxi, SEBS o una de sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de poliolefinas modificadas con epoxi incluyen, pero sin limitación, polipropileno funcionalizado con epoxi, polietileno funcionalizado con epoxi,

polibutadieno funcionalizado con epoxi y sus combinaciones.

Un ejemplo de un polietileno funcionalizado con epoxi adecuado para usar en la presente divulgación incluye un copolímero de metacrilato de etileno, tal como metacrilato de polietileno co-glicidilo (PE-co-GMA), tal como LOTADER AX8840, que es un PE-co-GMA que contiene 8% de GMA que está comercialmente disponible a partir de Arkema. Otro ejemplo de un agente compatibilizador adecuado para usar en la presente divulgación es POLYBOND 3200, que tiene anhídrido maleico 2,7%, comercialmente disponible a partir de Chemtura. Un ejemplo de un polipropileno funcionalizado con epoxi es polipropileno injertado con metacrilato de glicidilo (PP-g-GMA).

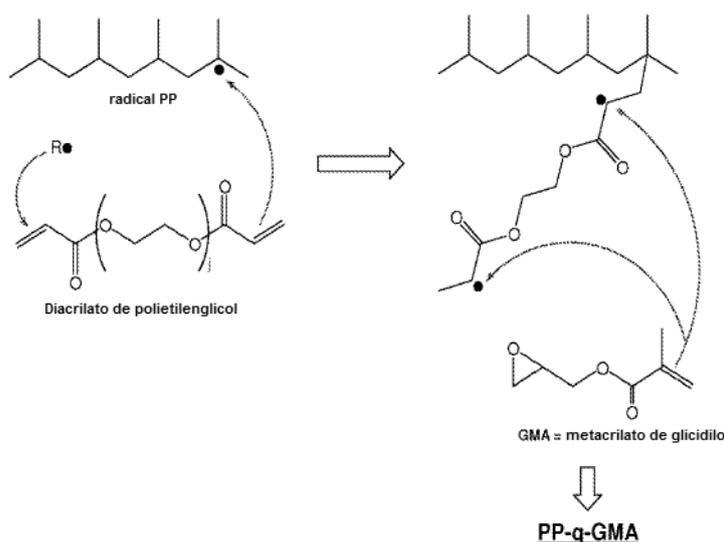
En ciertas realizaciones cuando el agente compatibilizador es PP-g-GMA, el PP-g-GMA se puede preparar mediante cualquier procedimiento adecuado tal como, por ejemplo, mediante injerto de GMA en polipropileno en presencia de un iniciador tal como peróxido. Los ejemplos de iniciadores adecuados para usar en la presente divulgación incluyen sin limitación LUPERSOL 101 y TRIGANOX 301, que son peróxidos comercialmente disponibles a partir de Arkema. En una realización, el iniciador se puede usar en una cantidad de 0,03% a 2% en peso por peso total de la mezcla de PLA/PO, alternativamente de 0,2% en peso a 0,8% en peso, alternativamente de 0,3% en peso a 0,5% en peso.

La reacción de injerto de GMA en PP se puede realizar en un estado fundido dentro de una extrusora tal como, por ejemplo, una extrusora de husillo simple o una extrusora de husillo doble. De aquí en adelante en la presente memoria, tal procedimiento se denomina extrusión reactiva. Una materia prima que incluye PP, GMA, e iniciador (es decir, peróxido) se puede alimentar a un reactor con extrusión secuencialmente a lo largo de la extrusora, alternativamente, la materia prima (es decir, PP, GMA, e iniciador) se puede premezclar afuera y alimentarse a la extrusora.

En una realización alternativa, el PP-g-GMA se prepara mediante el injerto de GMA sobre polipropileno en presencia de un iniciador y un modificador. El modificador puede ser un comonómero de acrilato multifuncional, por ejemplo, estireno, divinilbenceno y sus combinaciones. Los comonómeros de acrilato multifuncionales pueden ser, por ejemplo, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de hexanodiol alcoxilado y sus combinaciones.

El comonómero de acrilato multifuncional también se puede caracterizar además por un punto de inflamación alto. El punto de inflamación de un material es la temperatura más baja a la que puede formar una mezcla inflamable en el aire, según lo determinado de acuerdo con ASTM D93. Cuanto más alto es el punto de inflamación, menos inflamable es el material, lo que es un atributo beneficioso para la extrusión reactiva por fusión. En una realización, el comonómero de acrilato multifuncional puede tener un punto de inflamación de 50°C a 120°C, alternativamente de 70°C a 100°C, alternativamente de 80°C a 100°C. Los ejemplos de comonómeros de acrilato multifuncionales adecuados para usar en la presente divulgación incluyen, sin limitación, SR256 (diacrilato de polietilenglicol), CD560 (diacrilato de hexanodiol alcoxilado) y SR351 (TMPTA), que están comercialmente disponibles a partir de Sartomer.

La reacción de injerto de GMA sobre polipropileno en presencia de un peróxido y el comonómero de acrilato multifuncional - diacrilato de polietilenglicol se representa en el Esquema 1.



Sin desear quedar ligado a teoría alguna, los hidrógenos en el carbono terciario de las moléculas de polipropileno se pueden abstraer fácilmente en presencia de peróxido durante la extrusión reactiva, lo que forma macrorradicales de polipropileno con electrones no apareados. Los macrorradicales de polipropileno que generalmente son inestables, tienden a formar radicales libres a través de una etapa denominada como "escisión β". La escisión β se refiere a una

familia de reacciones en la que se escinden los enlaces que están en una posición beta con respecto a un radical, lo que da como resultado la formación de un doble enlace y un nuevo radical. Se presume que la reacción de escisión β es responsable principalmente de la formación de dobles enlaces internos, por lo que su aparición está correlacionada con el contenido alílico del polímero final. La escisión β típicamente está favorecida con respecto a la reacción de injerto (es decir, la adición de GMA) lo que da como resultado un injerto inferior de GMA y un polipropileno que tiene un peso molecular promedio menor. Sin embargo, en las reacciones que incluyen un comonomero de acrilato multifuncional, el comonomero de acrilato multifuncional puede funcionar para capturar fácilmente los microrradicales de polipropileno que dan como resultado la formación de un compuesto intermedio más estable (es decir, radicales de polipropileno-acrilato). Los radicales acrilato-propileno relativamente estables tienden a reaccionar más fácilmente con GMA, que es un monómero tipo acrilato y en consecuencia favorecen la reacción de injerto.

Además, como se muestra en el Esquema 1, pueden existir múltiples radicales libres en las moléculas de acrilato de propileno injertadas, de este modo se facilita la captura e inicio de la reacción de GMA. La reactividad de GMA hacia los radicales libres de acrilato puede ser mayor que hacia los macrorradicales terciarios de polipropileno. En consecuencia, PP-g-GMA preparado usando una mezcla de reacción que incluye un comonomero de acrilato multifuncional puede mostrar un mayor grado de injerto que un PP-g-GMA preparado usando una composición de lo contrario similar en ausencia de un comonomero de acrilato multifuncional. El PP-g-GMA preparado usando un comonomero de acrilato multifuncional se denomina de aquí en adelante en la presente memoria un GMA altamente injertado (HGGMA).

En una realización, el HGGMA se prepara a partir de una mezcla de reacción que incluye un polipropileno presente en una cantidad de 80% en peso a 99,5% en peso, alternativamente de 90% en peso a 99% en peso, o alternativamente de 95% en peso a 99% en peso; GMA presente en una cantidad de 0,5% en peso a 20% en peso, alternativamente de 1,0% en peso a 10% en peso, o alternativamente de 1,0% en peso a 5,0% en peso; un comonomero de acrilato multifuncional presente en una cantidad de 0,5% en peso a 15% en peso, alternativamente de 1,0% en peso a 10% en peso, o alternativamente de 1,0% en peso a 5,0% en peso; y un iniciador presente en una cantidad de 0,05% en peso a 1,5% en peso, alternativamente de 0,2% en peso a 0,8% en peso, o alternativamente de 0,3% en peso a 0,5% en peso. La relación de GMA: comonomero de acrilato multifuncional en el HGGMA puede oscilar de 1:5 a 10:1, alternativamente de 1:2 a 5:1, o alternativamente de 1:1 a 3:1.

La cantidad de injerto de GMA en la poliolefina puede variar de acuerdo con una variedad de factores, tal como el tipo de materiales y las condiciones de procesamiento usadas. Los expertos en la técnica pueden variar dichos parámetros con los beneficios de la presente divulgación para producir modificadores reactivos con un rendimiento de injerto deseado por el usuario.

El rendimiento del injerto se puede determinar usando cualquier procedimiento adecuado. Por ejemplo, el rendimiento del injerto se puede determinar mediante Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR). En una realización, un procedimiento para determinar el rendimiento del injerto incluye obtener los espectros FTIR de muestras poliméricas que tienen una mezcla de PP y GMA en las que se conoce la cantidad de cada componente. Se puede generar una curva de calibración mediante el trazado de la intensidad de señal en una o más longitudes de onda en función de la concentración del componente. Los espectros FTIR de una muestra de PP-g-GMA después se pueden determinar y comparar con la curva de calibración para determinar el rendimiento del injerto. Este procedimiento se describe con más detalle en *Angew. Makromol Chem*, 1995, V229 páginas 1-13. En una realización, el HGGMA puede tener un rendimiento de injerto de 0,2% en peso a 15% en peso, alternativamente de 0,5% en peso a 10% en peso, o alternativamente de 1,0% en peso a 5,0% en peso.

Otros ejemplos de agentes compatibilizadores son las poliolefinas modificadas con epoxi que se obtienen por medio de extrusión reactiva con la mezcla de PLA/PO. Como se usa en la presente memoria, el término "modificador reactivo" se refiere a aditivos poliméricos que, cuando se añaden a la mezcla de PLA/PO fundida, forman compuestos in situ que sirven para estabilizar la mezcla de PLA/PO. Los compuestos formados in situ compatibilizan la mezcla de PLA/PO y los modificadores reactivos son precursores de estos agentes compatibilizadores.

En una o más realizaciones, el modificador reactivo se selecciona de, por ejemplo, poliolefinas injertadas con oxazolona, ionómeros a base de poliolefina maleada, poliolefina funcionalizada con isocianato (NCO) y sus combinaciones. La poliolefina injertada con oxazolona es una poliolefina injertada con un monómero que contiene anillo oxazolona. En una o más realizaciones, la oxazolona puede incluir una 2-oxazolona, tal como, por ejemplo, 2-vinil-2-oxazolona (por ejemplo, 2-isopropenil-2-oxazolona), 2-álquil graso-2-oxazolona (por ejemplo, las que se pueden obtener de la etanolamida de ácido oleico, ácido linoleico, ácido palmítico, ácido gadoleico, ácido erúxico y/o ácido araquidónico) y sus combinaciones. En aún otra realización, la oxazolona se puede seleccionar de, por ejemplo, maleinato de ricinoloxazolona, undecil-2-oxazolona, soja-2-oxazolona, ricino-2-oxazolona y sus combinaciones. En aún otra realización, la oxazolona se selecciona de, por ejemplo, 2-isopropenil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4,4-dimetil-2-oxazolona y sus combinaciones. La poliolefina injertada con oxazolona puede incluir, por ejemplo, de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso o de 0,2% en peso a aproximadamente 2% en peso de oxazolona.

La poliolefina funcionalizada con isocianato (NCO) puede incluir una poliolefina injertada con un monómero de isocianato funcional. El isocianato se puede seleccionar, por ejemplo, de isocianato insaturado (meta)TMI®, meta y para-isopropenil-alfa, isocianato de alfa-dimetilbencilo, meta-isopropenil-alfa, isocianato de alfa-dimetilbencilo, para-

isopropenil-alfa, isocianato de alfa-dimetilbencilo y sus combinaciones.

Los ionómeros a base de poliolefina maleada pueden incluir un ionómero de poliolefina maleada y después se neutralizan con un componente metálico. La maleación es un tipo de injerto en el que el anhídrido maleico, los derivados de ácido acrílico o sus combinaciones se injertan en la cadena estructural de un polímero injertable. El componente de metal se selecciona de, por ejemplo, hidróxido de sodio, acetato de sodio, óxido de calcio, carbonato de sodio, hidrógeno carbonato de sodio, metóxido de sodio, acetato de sodio, etóxido de magnesio, acetato de cinc, dietilcinc, butóxido de aluminio, butóxido de circonio y sus combinaciones. En una realización específica, el componente de metal se selecciona de, por ejemplo, hidróxido de sodio, acetato de cinc y sus combinaciones.

En una o más realizaciones, el polímero injertable es una poliolefina seleccionada de, por ejemplo, polipropileno, polietileno, sus combinaciones y copolímeros.

En ciertas realizaciones, los modificadores reactivos se pueden formar mediante una reacción de injerto. La reacción de injerto se puede realizar, por ejemplo, en un estado fundido dentro de una extrusora, (por ejemplo, "extrusión reactiva"). Tal reacción de injerto se puede realizar, por ejemplo, mediante la alimentación de una materia prima secuencialmente a lo largo de la extrusora o la materia prima se puede premezclar y después alimentarse a la extrusora.

En una o más realizaciones, los modificadores reactivos se forman mediante injerto en presencia de un iniciador, tal como peróxido. Los ejemplos de iniciadores pueden incluir, por ejemplo, LUPERSOL® 101 y TRIGANOX® 301, comercialmente disponibles a partir de Arkema, Inc.

El iniciador se puede usar en una cantidad de, por ejemplo, aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 2% en peso o de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 0,8% en peso o de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 0,5% en peso en base al peso total del modificador reactivo.

Alternativamente, los modificadores reactivos se pueden formar mediante injerto en presencia de un iniciador, como los descritos anteriormente, y un modificador seleccionado de, por ejemplo, comonómeros de acrilato multifuncionales, estireno, divinilbenceno, ésteres de triacrilato y sus combinaciones. El comonómero de acrilato multifuncional se puede seleccionar de, por ejemplo, diacrilato de polietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de hexanodiol alcoxilado y sus combinaciones. Los ésteres de triacrilato pueden incluir, por ejemplo, ésteres de triacrilato de trimetilolpropano. Se ha observado inesperadamente que los modificadores descritos en la presente memoria son capaces de mejorar el injerto en comparación con los procedimientos carentes de dichos comonómeros.

En una o más realizaciones, el modificador reactivo puede incluir, por ejemplo, de aproximadamente 80% en peso a aproximadamente 99,5% en peso, o de aproximadamente 90% en peso a aproximadamente 99% en peso o de aproximadamente 95% en peso a aproximadamente 99% en peso de poliolefina en base al peso total del modificador reactivo.

En una o más realizaciones, el modificador reactivo puede incluir, por ejemplo, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 20% en peso, o de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso o de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de componente de injerto (es decir, el derivado de oxazolona, isocianato, anhídrido maleico, ácido acrílico) en base al peso total del modificador reactivo.

En una o más realizaciones, el modificador reactivo puede incluir, por ejemplo, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 15% en peso, o de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso o de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso de modificador en base al peso total del modificador reactivo.

La relación del componente de injerto y modificador puede oscilar, por ejemplo, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 5:1 o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 3:1.

En una o más realizaciones, el modificador reactivo puede exhibir un rendimiento de injerto de, por ejemplo, aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 20% en peso, o de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 10% en peso o de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 5% en peso. El rendimiento de injerto se puede determinar por Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).

La mezcla de PLA/PO puede incluir, por ejemplo, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 20% en peso, o de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso o de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 5% en peso de modificador reactivo en base al peso total de la composición polimérica biodegradable.

Los ejemplos de artículos de uso final en los que se puede formar la mezcla de PLA/PO incluyen envases de alimentos, suministros de oficina, madera plástica, reemplazos de madera, plataformas para patios, soportes estructurales, composiciones de pisos laminados, sustrato de espuma polimérica; superficies decorativas (es decir, molduras, paratechos, etc.) materiales exteriores resistentes a la intemperie, carteles y exhibidores en el punto de compra, artículos para el hogar y bienes de consumo, aislamiento para edificios, envases de cosméticos, materiales de

reemplazo para exteriores, tapas y recipientes (es decir, para productos de charcutería, frutas, dulces y galletas), electrodomésticos, utensilios, partes electrónicas, partes de automóviles, gabinetes, cascos protectores, bolas de pintura reutilizables, juguetes (por ejemplo, ladrillos LEGO), instrumentos musicales, cabezales de palos de golf, tuberías, máquinas comerciales y componentes de teléfonos, cabezales de ducha, manijas de puertas, manijas de grifos, tapacubos, rejillas delanteras de automóviles y similares. Artículos de uso final adicionales serán evidentes para los expertos en la técnica.

En una realización, las mezclas de PP/PLA de la presentedivulgación se usan para preparar un artículo moldeado por inyección, que incluye, sin limitación, un artículo moldeado por inyección y soplado. En los ejemplos no limitantes, el procedimiento de moldeado por inyección y soplado incluye formar una preforma y después estirar la preforma en forma biaxial.

En otra realización, las mezclas de PLA/PO se usan para la producción de películas, que incluyen películas de ácido poliláctico no orientadas, orientadas en forma uniaxial u orientadas en forma biaxial (BOPLA). Como se usa en la presente memoria, el término "orientación biaxial" se refiere a un procedimiento en el que una composición polimérica se calienta hasta una temperatura igual o superior a su temperatura de transición vítrea, pero por debajo de su punto de fusión cristalina. Inmediatamente después del calentamiento, el material después se puede extrudir en una película y estirar tanto en una dirección longitudinal (es decir, la dirección de la máquina) como en una dirección transversal o lateral (es decir, la dirección del marcode tensamiento). Tal estiramiento se puede llevar a cabo de forma simultánea o secuencial.

En alguna realización, la mezcla de PLA/PO se calienta en una extrusora. En algunas de las presentes realizaciones, la mezcla de PLA/PO puede mezclarse con un agente de carga inorgánico. La mezcla de PLA/PO se puede mezclar con uno o más materiales de relleno inorgánicos tal como carbonato de calcio, dióxido de titanio, caolín, trihidrato de alúmina, sulfato de calcio, talco, mica, microesferas de vidrio o sus combinaciones. La presencia de tales materiales de relleno inorgánicos puede aumentar adicionalmente la turbidez de la película a una temperatura de extrusión o estiramiento de la película dada con respecto a la de una película sin dicho agente de carga, y también puede extender la ventana de temperatura para formar películas opacas. Los materiales de relleno inorgánicos pueden estar presentes en una cantidad de 1% en peso a 20% en peso, alternativamente de 1% en peso a 15% en peso, o alternativamente de 1% en peso a 10% en peso de la mezcla total de PLA/PO. En ciertas realizaciones, la mezcla de PLA/PO no se mezcla con un agente de carga inorgánico.

La mezcla de PLA/PO se calienta en la extrusora hasta que se funde. El polímero fundido después puede salir a través de una matriz y la placa fundida se puede usar para formar una película extrudida, una película fundida, una película orientada en forma biaxial, o similares. En una realización, la placa fundida puede salir a través de la matriz y tomarse en un rodillo sin estiramiento adicional para formar una película extrudida. Alternativamente, la placa fundida puede salir a través de la matriz y estirarse en forma uniaxial mientras se toma en un rodillo de enfriamiento en el que se enfría para producir una película colada.

En una realización, la placa fundida sale a través de la matriz y se pasa sobre un primer rodillo (por ejemplo, un rodillo de enfriamiento) que solidifica la mezcla de PLA/PO en una película. Después, la película se puede orientar en forma biaxial mediante el estiramiento de dicha película en una dirección longitudinal y en una dirección transversal. La orientación longitudinal se puede lograr mediante el uso de dos rodillos dispuestos secuencialmente, en el que el segundo (o rodillo rápido) opera a una velocidad en relación con el rodillo más lento correspondiente a la relación de orientación deseada. La orientación longitudinal se puede lograr alternativamente a través de una serie de rodillos con velocidades crecientes, a menudo con rodillos intermedios adicionales para el control de la temperatura y otras funciones.

Después de la orientación longitudinal, la película se puede enfriar, precalentar y pasar a una sección de orientación lateral. La sección de orientación lateral puede incluir, por ejemplo, un mecanismo de marco de tensamiento, en el que la película se tensiona en la dirección transversal. El recocido y/o procesamiento adicional pueden seguir dicha orientación. Alternativamente, la película se puede estirar en ambas direcciones al mismo tiempo.

En algunas realizaciones, la película de BOPLA obtenida de la mezcla de PLA/PO se estira en la dirección longitudinal, la dirección transversal, o ambas, a una temperatura igual o menor que 120°C, o de 65°C a 120°C, o de 70°C a 110°C, o de 70°C a 90°C. En ciertas realizaciones, la velocidad de estiramiento en la fabricación de la película de BOPLA es de hasta 500 m/min, o hasta 300 m/min de 0,1 a 500 m/min en la dirección longitudinal, la dirección transversal, o ambas.

Se puede hallar una divulgación adicional de la producción de película biaxial en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.029.876 y la Patente de los Estados Unidos Núm. 2.178.104.

En ciertas realizaciones de la divulgación, las películas de BOPLA son opacas. "Opaca" se refiere a una película con una turbidez mayor igual que 80% de, según lo medido por ASTM-D1003. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la película de BOPLA tiene una turbidez mayor que 80%, mayor que 90%, mayor que 95%, mayor que 99% o aproximadamente de 100% medido por ASTM-D1003. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la película de BOPLA, cuando se estira en forma biaxial a una temperatura de horno superior a 80°C, tiene una turbidez

5 mayor que 80%, mayor que 90%, mayor que 95%, mayor que 99% o aproximadamente de 100% medido por ASTM-D1003. En ciertas realizaciones de la presente divulgación, la película de BOPLA, cuando se estira en forma biaxial a una temperatura de horno de aproximadamente 80°C a aproximadamente 90°C, tiene una turbidez mayor que 80%, mayor que 90%, mayor que 95%, mayor que 99% o aproximadamente de 100% medido por ASTM-D1003. En algunas realizaciones, las películas de BOPLA tienen un brillo a 45° menor que 50%, menor que 30%, menor que 20% o menor que 10% medido por ASTM-D-2457.

10 En ciertas realizaciones, las películas de BOPLA son películas de capa única. En otras realizaciones, las películas de BOPLA preparadas a partir de las mezclas de PLA/PO pueden formar una o más capas de una película de múltiples capas. Las capas adicionales de la película de múltiples capas puede ser cualquier película coextruible conocida en la técnica, tal como polipropileno sindiotáctico, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de media densidad, polietileno de alta densidad, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de butileno-propileno, copolímeros de etileno-butileno, terpolímeros de etileno-propileno-butileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-alcohol vinílico, nylon, y similares, o sus combinaciones.

Ejemplo

15 Habiendo descrito en general la divulgación, el siguiente ejemplo muestra realizaciones particulares de la divulgación. Se comprende que el ejemplo se proporciona a modo de ilustración y que no se considera limitante de la memoria descriptiva o las reivindicaciones.

20 Se mezclaron muestras de PLA4042 de Nature Works con 5% y 10% de HDPE 7194 de Total Petrochemicals, se combinaron y colaron en láminas de 0,4064 mm. Una muestra "pura", de PLA4042 de Nature Works, es decir, sin una poliolefina, también se coló en láminas de 0,4064 mm. No se utilizaron materiales de relleno inorgánicos en ninguna de las películas. El PLA puro y las mezclas de PLA/HDPE se estiraron en forma biaxial en una relación de estiramiento de área de 3x3 dentro de un intervalo de temperatura del horno de 70°C a 110°C en incrementos de temperatura de 5°C en un estirador de laboratorio Bruckner Karo IV para formar una película opaca blanca. Las muestras de película se analizaron para determinar la turbidez y el brillo a 45°. Los resultados para turbidez se muestran a continuación en la TABLA 1. Los resultados para el brillo se muestran a continuación en la TABLA 2. Los resultados se muestran gráficamente en las Figs. 1A y 1 B, respectivamente. La turbidez se midió usando ASTM-D1003. El brillo se midió usando ASTM-D-2457.

TABLA 1

Turbidez	PLA4042	PLA4042/5%HDPE7194	PLA4042/10%HDPE7194
70	1,7	100	100
75	1,5	100	100
80	0,5	97	100
85	0,6	89	100
90	0,6	81	100
95	0,6	79	98
100	1,1	82	95
105	1,4	88	94
110	1,3	90	94

ES 2 758 183 T3

TABLA 2

Brillo	PLA4042	PLA4042/5%HDPE7194	PLA4042/10%HDPE7194
70	78	25	17
75	78	20	15
80	82	24	17
85	82	19	18
90	80	19	16
95	81	13	12
100	81	10	5
105	78	7	5
110	73	5	5

5 Cuando se indican expresamente intervalos o limitaciones numéricos, se debe comprender que dichos intervalos o limitaciones expresos incluyen intervalos iterativos o limitaciones de magnitud similar que se hallan dentro de los intervalos o limitaciones indicados expresamente (por ejemplo, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 incluye 2, 3, 4, etc.; mayor que 0,10 incluye 0,11, 0,12, 0,13, etc.).

REIVINDICACIONES

1. Una película orientada en forma biaxial que comprende:
 - una mezcla de PLA y poliolefina (PLA/PO), teniendo la película una turbidez de 80% o mayor medida por ASTM-D1003 y un brillo a 45° menor que 50% medido por ASTM-D-2457,
- 5 **caracterizada porque** la poliolefina es HDPE, LDPE, LLDPE o una de sus combinaciones y una relación de PLA a PO en la mezcla está entre 4:1 y 199:1.
2. La película de la reivindicación 1, en la que la poliolefina es HDPE con una densidad de 0,945 a 0,962 g/cm³ medida por ASTM D792.
3. La película de la reivindicación 1 o 2, en la que la relación de PLA a PO en la mezcla está entre 9:1 y 19:1.
- 10 4. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la mezcla de PLA/PO además comprende un agente compatibilizador, en la que el contenido del agente compatibilizador en la mezcla de PLA/PO está entre 0,2% y 30% en peso de la mezcla de PLA/PO.
- 15 5. La película de la reivindicación 4, en la que el agente compatibilizador es poliolefina modificada con anhídrido maleico, estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), una poliolefina modificada con epoxi, o una de sus combinaciones, preferentemente en la que el agente compatibilizador es un polipropileno funcionalizado con epoxi, un polietileno funcionalizado con epoxi, un polibutadieno funcionalizado con epoxi, o una de sus combinaciones.
- 20 6. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la mezcla de PLA/PO además comprende un modificador reactivo, preferentemente en la que el modificador reactivo es una poliolefina injertada con oxazolona, un ionómero a base de poliolefina maleada, una poliolefina funcionalizada con isocianato (NCO), o sus combinaciones.
7. La película de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la turbidez es mayor que 95%.
8. La película de la reivindicación 7, en la que el brillo a 45° es menor que 20%.
9. Un procedimiento de producción de una película orientada en forma biaxial que comprende:
 - 25 mezclar el PLA y una poliolefina (PO) para formar una mezcla polimérica (mezcla de PLA/PO),
 - formar la mezcla de PLA/PO para dar una película, y
 - orientar en forma biaxial la película para formar una película con una turbidez de 80% o mayor medida por ASTM-D1003 y un brillo a 45° menor que 50% medido por ASTM-D- 2457,
- 30 **caracterizado porque** la poliolefina es HDPE, LDPE, LLDPE o una de sus combinaciones y una relación de PLA a PO en la mezcla de PLA/PO está entre 4:1 y 199:1.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la etapa de orientar en forma biaxial la película comprende estirar la película en la dirección longitudinal, la dirección transversal o ambas a una temperatura entre 65°C y 120°C.
- 35 11. El procedimiento de la reivindicación 9 o 10, en el que la etapa de orientar en forma biaxial la película comprende estirar la película en la dirección longitudinal, la dirección transversal o ambas a una velocidad de estiramiento menor o igual que 500 m/min.
12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11 que además comprende antes de la etapa de formación de la mezcla de PLA/PO en la película: añadir un agente compatibilizador a la mezcla de PLA/PO.
- 40 13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 que además comprende antes de la etapa de formación de la mezcla de PLA/PO en la película: añadir un modificador reactivo a la mezcla de PLA/PO.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 que además comprende antes de la etapa de formación de la mezcla de PLA/PO en la película: añadir un agente de carga inorgánico a la mezcla de PLA/PO.

FIG. 1B

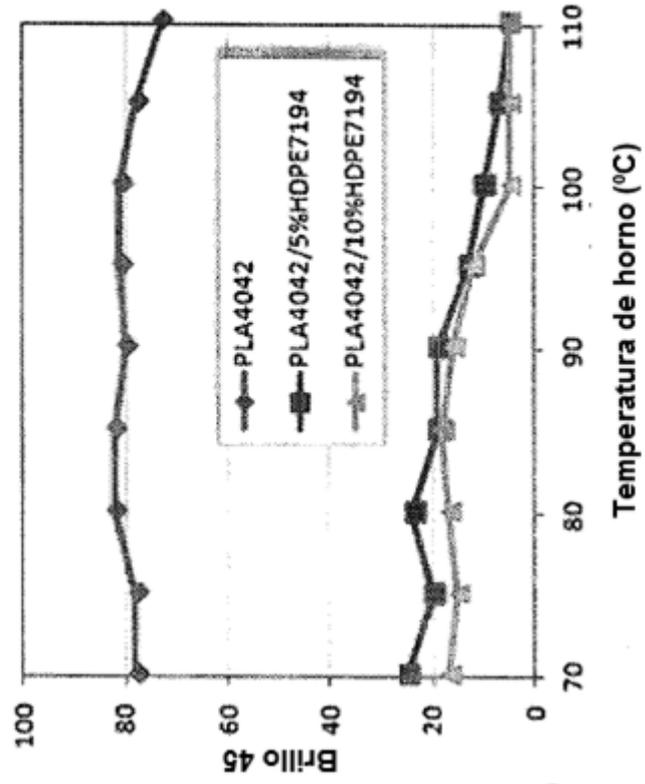


FIG. 1A

